Über

die elektrochemische Reduktion einiger Nitrophenoläther.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen philosophischen Fakultät

der

Grossherzoglich Hessischen Ludwigs-Universität zu Giessen

vorgelegt von

HERMANN SCHUDT

aus Rockenberg.

Giessen 1902

von Münchow'sche Hof- und Universitäts-Druckerei.

Über

die elektrochemische Reduktion einiger Nitrophenoläther.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen philosophischen Fakultät

der

Grossherzoglich Hessischen Ludwigs-Universität zu Giessen

vorgelegt von

HERMANN SCHUDT

aus Rockenberg.

Giessen 1902

von Münchow'sche Hof- und Universitäts-Druckerei.

Referent: Herr Prof. Dr. K. Elbs.

Meiner lieben Mutter

in Dankbarkeit gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41538118_0051

Einleitung.

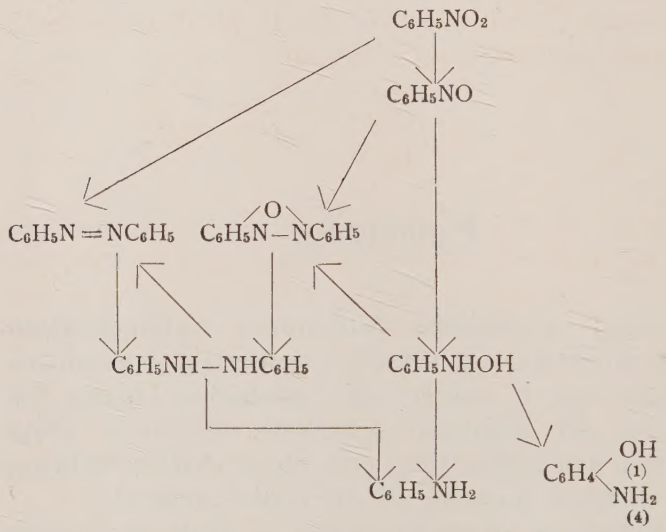
Werden aromatische Nitrokörper elektrochemisch reduziert, so erhält man verschiedene Reduktionsprodukte, je nachdem man in saurer oder alkalischer Lösung den Nitrokörper der Reduktion unterwirft; ausserdem hängt es noch von dem Kathodenmaterial ab, in welcher Richtung und mit welcher Ausbeute die Reduktion verläuft.

Während wir bei der Reduktion in alkalischer Lösung ziemlich allgemein zu den Azoxy-, Azo- und Hydrazokörpern gelangen, bekommen wir in saurer Lösung fast durchweg die Amine.

Das umfangreiche Gebiet der elektrochemischen Reduktion aromatischer Mononitrokörper übersieht man am besten an der Hand des Schemas, welches F. Haber auf Grund eigener und bereits vorliegender fremder Versuche für den Reduktionsverlauf beim Nitrobenzol aufgestellt hat.

Wir dürfen dem Haberschen Schema, das zunächst nur für Nitrobenzol aufgestellt ist, allgemeine Gültigkeit zusprechen, da bei den vielen elektrochemischen Reduktionen aus allen möglichen Klassen von Mononitrokörpern keine demselben widersprechende Beobachtungen gemacht worden sind. Falls Abweichungen eintreten, ist man im stande, dieselben ohne Schwierigkeiten zu erklären.

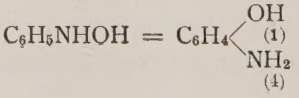
Das nachfolgende Schema veranschaulicht alle wesentlichen Vorgänge bei der Reduktion des Nitrobenzols:



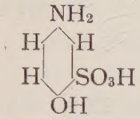
Während durch die senkrechten Pfeile elektrochemische Vorgänge angedeutet werden, bezeichnen die schiefen rein chemische Reaktionen.

Reduzieren wir Nitrobenzol, ganz gleichgültig in welcher Lösung, so entsteht zuerst Nitrosobenzol und dann Phenylhydroxylamin. Dieses ist in mässig saurer Lösung ziemlich beständig und wird zum Anilin weiter reduziert. Man erhält deshalb bei kräftiger Reduktion in mässig saurer Lösung ohne leicht fassbare Nebenprodukte aus dem Nitrokörper das entsprechende Amin.

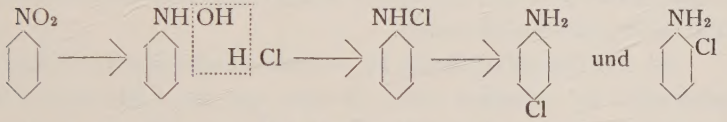
Ist die Lösung stark sauer, so erfolgt mit beträchtlicher Geschwindigkeit die rein chemische Umlagerung des Phenylhydroxylamins zum isomeren p-Aminophenol,



das keiner weiteren Reduktion mehr unterliegt. Die molekulare Umlagerung ist aber nur möglich, wenn die p- oder o-Stellung zur ursprünglichen Nitrogruppe frei ist. Neben dem p-Aminophenol entsteht durch gleichzeitige Sulfonierung p-Aminophenol-o-Sulfonsäure:



Diese molekulare Umlagerung gibt auch eine gute Erklärung dafür, warum bei der Reduktion des Nitrobenzols in stark salzsaurer Lösung mittelst Zinnchlorür nicht reines Anilin, sondern auch p- und in geringer Menge o-Chloranilin [1]) entsteht:



Reduzieren wir Nitrobenzol in alkalischer Lösung, so reagiert das Phenylhydroxylamin mit Nitrosobenzol momentan und bildet Azoxybenzol, wodurch die Reduktion aus der Richtung zum Amin heraus und in die Richtung zur Azoreihe gedrängt ist:

$$C_6H_5NHOH + C_6H_5NO = C_6H_5N\overset{O}{\diagdown\!\diagup}NC_6H_5 + H_2O$$

In geringer Menge tritt auch eine Umsetzung des Phenylhydroxylamins nach folgender Gleichung ein:

$$3\ C_6H_5NHOH = C_6H_5N\overset{O}{\diagdown\!\diagup}NC_6H_5 + C_6H_5NH_2 + 2\ H_2O$$

Das entstandene Azoxybenzol wird nun weiter reduziert zu Hydrazobenzol. Dies ist der wesentliche sekundäre Vorgang, der in der Hauptsache hierbei stehen bleibt, da Hydrazobenzol nur sehr langsam zu Anilin reduziert wird.

[1]) Löb, Z. f. Elektrochemie. Band 4 pag. 428. Silbermann, Inaugural-Dissertation, Giessen 1900, pag. 18.

So lange noch Nitrobenzol vorhanden ist, setzt sich dieses mit Hydrazobenzol um zu Azo- und Azoxybenzol.

$$3\ C_6H_5NH{-}NHC_6H_5 + 2\ C_6H_5NO_2 = 3\ C_6H_5N = NC_6H_5 +$$

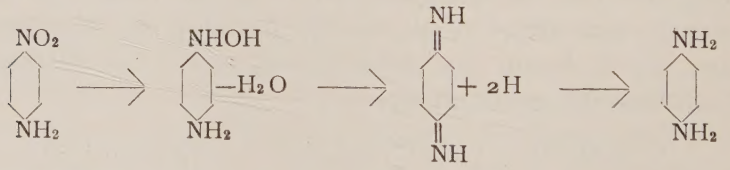
$$C_6H_5N\overset{O}{\diagup\!\diagdown}NC_6H_5 + 3\ H_2O$$

Hydrazobenzol wird ausserdem in Berührung mit Alkali durch Luftsauerstoff rasch oxydiert zu Azobenzol.

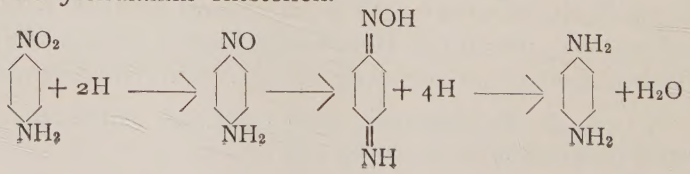
$$C_6H_5NH{-}NHC_6H_5 + O = H_2O + C_6H_5N = NC_6H_5$$

Wie schon oben erwähnt, lassen sich scheinbare Abweichungen vom Haberschen Schema doch ohne Schwierigkeiten erklären. Während z. B. in alkalischsr Lösung unter denselben Versuchsbedingungen m-Nitranilin einen Azo- und Hydrazokörper gibt, so liefern o- und p-Nitranilin o- bezw. p-Phenylendiamin. Diese Verschiedenheit beruht darauf, dass o- und p-Nitranilin leicht Chinonderivate bilden, nicht aber das m-Nitranilin.

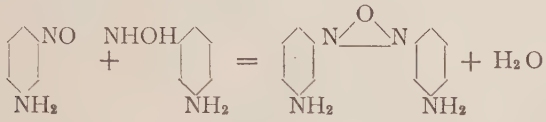
Ist z. B. das p-Nitranilin zu p-Amidophenylhydroxylamin reduziert, so wandelt sich dieses um in Chinondiimid, welches nunmehr bei weiterer Reduktion ein Diamin liefern kann.



Wenn man bereits im Reduktion sstadium des Nitrosokörpers eine Umlagerung annehmen will, so bleibt das Wesen der Erklärung doch das gleiche, denn auch aus dem Chinonimidoxim kann durch weitere Reduktion nur p-Phenylendiamin entstehen.



Bei dem m-Nitranilin dagegen ist die Neigung zur Bildung von Chinonderivaten nicht vorhanden, weil diese den m-Disubstitutionsprodukten fehlt. Hier reagieren Nitroso- und Hydroxylaminderivate glatt mit einander und erzeugen den Azoxykörper, womit der Reduktionsverlauf in die Azoreihe geleitet ist:



Für die o- und p-Nitrophenole gilt dasselbe wie für o- und p-Nitranilin; wir erhalten die entsprechenden Aminophenole. Ist jedoch die Hydroxylgruppe veräthert, so entstehen die betreffenden Azokörper, da die Bildung von Chinonderivaten unmöglich gemacht ist. Ganz dasselbe gilt auch, wenn in einem o- oder p-Nitramin die Amidogruppe acyliert, nicht aber, wenn sie alkyliert ist.

Wie schon eingangs erwähnt, hängt es auch von dem Kathodenmaterial ab, ob die Reduktion in die Azo- oder Aminrichtung geleitet wird. Reduzieren wir z. B. einen Nitrokörper in alkalischer oder alkalisalzhaltiger Lösung mittelst einer Kupferkathode und unter Zusatz von Kupferpulver, so gelangen wir zu den Amidokörpern[1]). Es gelingt sogar mit Hilfe beliebiger Metallkathoden bei Gegenwart von Kupferpulver oder Kupfersalzen die Amine zu erhalten.

Die Veranlassung zu der folgenden Arbeit war nun, die Kenntnisse über die Reduktion von Nitrophenoläthern zu vervollständigen. In alkalischer Lösung wurde untersucht von Häussermann und von Elbs[2]) o-Nitroanisol und -phenetol, von Gaumer[3]) das p-Nitroanisol und -phenetol,

[1]) C. A. Boehringer und Söhne, D. R. P. No. 130742.

[2]) Häussermann, Chem. Ztg. 17. 209. Elbs und Rohde, Z. f. Elch. VII. 146.

[3]) Z. Elch. VII. 146.

von Rohde[1]) der α-Nitro-β-naphtyläthyläther. Häussermann[2]) hat in alkalischer und in saurer Lösung auch einige Nitrodiphenyläther der Reduktion unterworfen. Da über die elektrochemische Reduktion der o- und p-Nitroanisole und -phenetole in saurer Lösung noch nichts bekannt war, so war es der Zweck der Untersuchung, die günstigsten Bedingungen festzustellen, unter denen die verschiedenen Nitrophenoläther in die entsprechenden Amine übergeführt werden.

[1]) Z. Elch. VII. 146 und 340—341.
[2]) Ber. 1901. 3769.

Reduktion von o-Nitroanisol in saurer Lösung.

Das o-Nitroanisol ist eine schwach gelblich gefärbte Flüssigkeit, die bei 265° siedet. [1])

Auf rein chemischen Weg war o-Nitroanisol von Mühlhäuser [2]) in saurer Lösung reduziert worden. Das erhaltene o-Anisidin ist eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit, die bei 226,5° siedet bei 734 mm Bar. Beim blossen Stehen an der Luft färbt es sich ähnlich dem Anilin schwarzbraun.

Elektrochemisch war das o-Nitroanisol bisher nur in alkalischer Lösung von Haeussermann [3]) und von Elbs [4]) reduziert worden; sie konnten mit guter Ausbeute die Azoxy-Azo- und Hydrazoderivate darstellen.

Es sollte nun o-Nitroanisol zuerst in schwefelsaurer Lösung reduziert werden, ähnlich wie bei der Darstellung von Anilinsulfat [5]) aus Nitrobenzol. Zu meinen Versuchen nahm ich je 10 g o-Nitroanisol. Dieselben brauchen theoretisch 0,392 g Wasserstoff (Mol-Gew. $CH_3OC_6H_4NO_2 = 153$) für die Umwandlung in das o-Anisidin. Da nun 1 ASt = 0,0374 g Wasserstoff liefert, so sind 10,48 ASt erforderlich.

Die Kathode bestand aus einem durchlöcherten Bleizylinder, um die Zirkulation des Elektrolyten zu erleichtern und wurde vor jedem Versuch nach dem von Tafel [6]) angegebenen Verfahren formiert, d. h. in verdünnter Schwefelsäure zuerst oxydiert und dann wieder reduziert. Die Oberfläche war dann von porösem Blei überzogen und frei von Verunreinigungen.

---

[1]) A. 207. 237.
[2]) A. 207. 237.
[3]) Chem. Ztg. 17. 209.
[4]) Elbs & Rohde. Zeitschrift für Elektrochemie. VII. 146.
[5]) Elbs & Silbermann. Z. Elch. VII. 589.
[6]) Ber. 33. 2215.

Versuch 1.

Kathodenflüssigkeit: 10 g o-Nitroanisol.
100 ccm Alkohol.
55 ccm Schwefelsäure, spez. Gew. 1,1.

Im Liter Kathodenflüssigkeit waren enthalten 53,25 g Schwefelsäure.

Anodenflüssigkeit: Schwefelsäure von 1,1 spez. Gew.
Anode: Bleistreifen.
Kathode: Gelochter Bleizylinder.
Bad: Becherglas mit eingesetzter Thonzelle als Anodenraum.

Der Elektrolysierapparat stand während der ganzen Versuchsdauer auf einem siedenden Wasserbad.

Die Elektrolyte wurden heiss eingefüllt:

Z	V	A	AMin	
2^{30}	6	10	400	Rote Schlieren.
3^{10}	6	10	47,5	Flüssigkeit undurchsichtig.
3^{15}	6	9	45	Gasentwicklung.
3^{20}	6	9		
3^{20}	6	5	25	
3^{25}	6	5		
3^{25}	4	3	45	
3^{40}	—	3	12,5	Geringe Gasentwicklung.
3^{45}	—	2	7,5	Aufhellen.
3^{50}	—	1	145	
6^{15}	—	1	727,5	= 12,1 ASt.
				Berechnet 10,48 ASt.

Stromdichte: = 4,7 A. auf 1 qdm.

Nach Beendigung der Elektrolyse wurde der Alkohol abdestilliert und der Rückstand noch etwas eingedampft. Beim Erkalten hinterbleibt eine dicke, dunkle Flüssigkeit. Da wegen der Leichtlöslichkeit das schwefelsaure Salz des o-Anisidins schlecht zu erhalten war, so wurde mit Soda das o-Anisidin in Freiheit gesetzt und mit Wasserdämpfen übergetrieben. Es geht eine milchig trübe Flüssigkeit über, am Boden der Gefässe setzt sich ein Oel ab, das sich an der Luft bald rötlich und schliesslich dunkel färbt. Durch Ausäthern des Destillats konnte man 2 g reines o-Anisidin erhalten, was einer Stoffausbeute von 24,8% der Theorie entspricht. Im Rückstand der alkalischen Destillation hatten sich reichlich harzige und schmierige Produkte gebildet, die jedoch nicht weiter verarbeitet wurden.

Versuch 2.

Da beim ersten Versuche sich kein o-Anisidinsulfat abschied, so wurde bei der nächsten Elektrolyse der Schwefelsäuregehalt gesteigert. Auf 1 Molekül o-Nitroanisol wurden berechnet 2 Moleküle Schwefelsäure. Im Liter Kathodenflüssigkeit waren 98,7 g g H_2SO_4 enthalten. Die sonstigen Bedingungen waren dieselben wie bei dem vorigen Versuche und der Reduktionsverlauf nicht wesentlich verschieden von dem der ersten Elektrolyse.

Nachdem der grösste Teil der erforderlichen Elektrizitätsmenge zugeführt war, trat plötzlich starke Wasserstoffentwicklung ein und die Stromstärke musste auf 1 Ampère erniedrigt werden; trotzdem war noch Gasentwicklung zu bemerken. Zugeführte Strommenge 11,3 ASt. — berechnet 10,48 ASt.

Die Reduktionsflüssigkeit wurde genau so verarbeitet wie bei Versuch 1. Festes schwefelsaures o-Anisidin konnte wieder nicht erhalten werden. Es bildet sich beim Eindampfen eine schmierige Masse, die beim längeren Stehen-

lassen nicht fest wurde. Die stark eingedampfte Flüssigkeit wurde mit Soda neutralisiert und das o-Anisidin mit Wasserdampfen übergetrieben. Durch Ausäthern des Destillats der alkalischen Destillation wurden 4,56 g o-Anisidin erhalten, was einer Stoffausbeute von 56,9 % und einer Stromausbeute von 52,2 % entspricht.

Versuch 3.

Durch diesen Versuch sollte untersucht werden, ob ein geringer Alkoholgehalt einen wesentlichen Unterschied in der Ausbeute bedingt. Es wurden 75 ccm 96 % Alkohol bei der Elektrolyse zugesetzt, d. h. soviel, dass gerade noch das o-Nitroanisol in Lösung gehalten werden konnte.

Kathodenflüssigkeit: 10 g o-Nitroanisol.
75 ccm Alkohol 96 %.
47,2 ccm Schwefelsäure von 1,2 spez. Gewicht.

Im Liter Kathodenflüssigkeit war enthalten 98,5 g Schwefelsäure.

Z	V	A	AMin	
9^{23}	6	7,5		Rote Schlieren.
9^{45}	6	7,5	540	Sieden.
10^{35}	6	7,5		
10^{35}	6	3	24	Gasentwicklung.
10^{43}	—	3		
10^{43}	—	2	20	
10^{53}	6	2		
10^{53}	4	1	75	Geringe Wasserstoffentwicklung.
12^{08}	—	1		
			659	AMin = 10,98 ASt.

Gegen Ende der Elektrolyse hellt sich die Flüssigkeit nicht auf, sondern bleibt dunkelbraun.

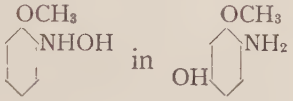
Stoffausbeute 32,2%. Stromausbeute 37,5%.

Ein geringerer Alkoholgehalt hat also eine schlechtere Ausbeute zur Folge.

Da bis jetzt bei allen Versuchen noch keine sehr guten Resultate erhalten worden waren, so sollte einmal untersucht werden, ob sich vielleicht gemäss sder Gattermann'schen Reaktion:

$$C_6H_5NO_2 \rightarrow C_6H_5NHOH \rightarrow C_6H_4 \begin{matrix} OH \\ (1) \\ NH_2 \\ (4) \end{matrix}$$

das Uebergangsprodukt bei der Reduktion



umgelagert habe.

Versuch 4.

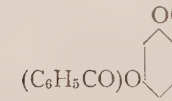
Versuch 4 war eine Wiederholung der Elektrolyse 2. Der Rückstand der alkalischen Destillation wurde, nachdem er vom entstandenen Harz abfiltriert worden war, nach der Schotten-Baumann'schen Methode benzoyliert, um ein in Wasser schwer lösliches Benzoylprodukt zu bekommen.

Da der entstandene Körper trotz längeren Stehenlassens nicht fest wurde, so trennte ich ihn von der Flüssigkeit und übergoss ihn mit Aether. Durch Reiben mittelst eines Glasstabes an den Wänden eines Becherglases konnte er in krystallinischer Form erhalten werden. Das Benzoylprodukt ist unlöslich in Natronlauge, schwer löslich in kaltem Alkohol und Eisessig, leicht löslich dagegen in heissem Alkohol und Eisessig. Beim Umkrystallisieren aus Alkohol erhält man schöne, fast farblose Nadeln, die bei 178—179° schmelzen.

Ergebnis ihrer Analyse:

1.	0,1505 g Sbst.:	0,4152 g CO_2.	0,0903 g H_2O.
	Ber.:	72,6% C.	4,89% H.
	Gef.:	75,24%	6,71% H.
2.	0,1793 g Sbst.:	0,4981 CO_2.	0,0850 H_2O.
	Ber.:	72,6% C.	4,89% H.
	Gef.:	75,76% C.	5,3% H.

Die Verbrennungen stimmen auf den Körper



$= C_{21}H_{17}O_4N$

also nicht.

Da die Resultate ziemlich übereinstimmten, so konnte angenommen werden, dass ein einheitlicher Körper vorlag. Der Schmelzpunkt der erhaltenen Nadeln ist nicht viel verschieden von dem des Dibenzoyl-o-Aminophenol: $C_6H_4NH(C_6H_5CO)O(C_6H_5CO)$, der bei 176° [1]) liegend gefunden wurde. C. A. Kalkhoff [2]) giebt den Smp. 182° an.

Das Dibenzoyl-o-Aminophenol enthält:

	75,71% C.	4,73% H.
Gef.:	75,24% C.	(6,7)% H.
Gef.:	75,76% C.	5,3 % H.

Die Löslichkeitsverhältnisse stimmen mit den von C. A. Kalkhoff für das Dibenzoyl-o-Aminophenol gemachten Angaben auch überein. Es kann also angenommen werden, dass bei der Reduktion des o-Nitroanisols in schwefelsaurer Lösung in geringer Menge die Methoxylgruppe verseift worden ist. Bei dem obigen Versuch konnten ca. $^1/_2$ g Dibenzoylprodukt erhalten werden.

---

[1]) A. 210. 387. B. XV. 370.
[2]) B. 16. 1828.

Versuch 5.

Reduktion von o-Nitroanisol in stark schwefelsaurer Lösung. Kathodenflüssigkeit: 10 g o-Nitroanisol.
100 ccm Alkohol.
33,3 ccm Schwefelsäure von 1,7 spez. Gew.

Im Liter Kathodenflüssigkeit waren 368,7 g Schwefelsäure enthalten.

Anodenflüssigkeit: Schwefelsäure von 1,7 spez. Gew.

Der Reduktionsverlauf war nicht wesentlich verschieden von dem der früheren Elektrolysen. Nach dem Erkalten wurde von etwas Verunreinigung abfiltriert und auf die übliche Art konnten 4,98 gr Anisidin erhalten werden.

Da das pikrinsaure Salz des o-Anisidins wegen seiner Schwerlöslichkeit in kaltem Alkohol und Aether sehr geeignet ist, um das o-Anisidin in bequem wägbare Form zu bekommen, so wurde zu dem ausgeätherten Destillat der alkalischen Destillation eine alkoholische Lösung von Pikrinsäure gegeben, um etwa in dem Destillat noch gelöstes o-Anisidin zu gewinnen. Es fielen gelbe Nadeln aus, die sich bei 275°—280° zersetzen. Sie schienen jedoch nicht identisch zu sein mit dem direkt dargestellten o-Anisidinpikrat, welches erhalten wurde durch Zusammengiessen alkoholischer Lösungen von o-Anisidin und Pikrinsäure. Aus Alkohol umkrystallisiert resultierten nämlich schöne schwefel-gelbe Nadeln, die bei ca. 200° unter Zersetzung schmolzen.

Von den bei der Elektrolyse erhaltenen Nadeln wurde eine Pikrinsäurebestimmung gemacht. 2—3 g wurden in möglichst wenig Alkohol gelöst, etwas Wasser und dann etwas mehr als die doppelte berechnete Menge Soda zugesetzt und gekocht. Hierauf wurde wieder etwas mehr als die berechnete Menge Kaliumkarbonat zugeben und etwas

erhitzt. Beim Erkalten fällt das in Wasser und Alkohol schwerlösliche Kaliumpikrat aus, welches gewogen wurde. Die Analysen stimmten auf das o-Anisidinpikrat nicht. Der Pikrinsäuregehalt war ungefähr doppelt so gross als berechnet wurde.

Zur Bestimmung der Base der bei 275° sich zersetzenden Nadeln wurden folgende Versuche ausgeführt:

9 g pikrinsaures Salz wurden im Rundkolben mit Natronlauge versetzt, auf einem Heiztrichter angewärmt und dann Wasserdampf eingeleitet. Die übergehende, fast farblose Flüssigkeit reagiert stark alkalisch und riecht nach Ammoniak. Aus dem Destillat und dem Rückstand der alkalischen Destillation konnte durch Ausäthern nichts erhalten werden. Bei der Behandlung des pikrinsauren Salzes mit Natronlauge war also eine tiefergehende Zersetzung eingetreten.

Zum Vergleich wurden 10 g o-Anisidinpikrat mit einem geringen Ueberschuss von Natronlauge versetzt. Bei der Destillation mit Wasserdampf gehen Oeltropfen über, das Destillat ist ebenfalls stark alkalisch und riecht nach Ammoniak. Durch Ausäthern des Destillats konnte das o-Anisidin wieder gewonnen werden. Beim Ansäuern des Rückstandes der alkalischen Destillation entsteht der Geruch nach Cyanwasserstoff; bei der darauffolgenden Destillation geht eine sauer reagierende Flüssigkeit über, die stark nach Cyanwasserstoff riecht. Letzterer wurde durch folgende Reaktion noch nachgewiesen: Beim Zusatz von Silbernitrat zu dem Destillat entsteht ein weisser flockiger Niederschlag, der unlöslich in Salpetersäure, löslich aber in Ammoniak und überschüssigem Cyankalium. Die Berlinerblaureaktion konnte ebenfalls mit Erfolg ausgeführt werden.

Da beim Einleiten von Wasserdampf in eine mit Natronlauge versetzte Lösung des salzsauren o-Anisidins keine Zersetzung eintrat, so konnte nur die Pikrinsäure die Ursache der entstandenen Zersetzungsprodukte sein. Dies bestätigte sich auch, als ich Pikrinsäure im Reagens-

rohr mit NaOH kochte und Ammoniakgeruch auftrat. Beim Ansäuern mit Salzsäure entstand ein heftiges Aufbrausen und der Geruch nach Cyanwasserstoff konnte bemerkt werden. Wurde bei diesem Versuch ziemlich viel Natronlauge angewandt, so konnte aber durch eine weitere Reaktion festgestellt werden, dass schon Pikrinsäure, mit wenig Natronlauge versetzt, auch eine Zersetzung beim Kochen erleidet. Beilstein[1]) giebt an, dass sich Pikrinsäure mit konz. Kalilauge zersetzt unter Ammoniakabscheidung.

Als meine Versuche über die Einwirkung von Natronlauge auf Pikrinsäure und pikrinsaure Salze bereits abgeschlossen waren, erschien in den „Berichten" eine Arbeit von Haeussermann u. Wedekind[2]) über die Zersetzung von Pikrinsäure mit Alkalilauge. Sie konstatierten auch eine vollständige Zersetzung der Pikrinsäure, indem beim Kochen mit Natronlauge Ammoniakgeruch und beim Ansäuern der alkalischen Flüssigkeit Geruch nach Cyanwasserstoff auftrat; gleichzeitig entwickelten sich unter Aufbrausen erhebliche Mengen von Stickoxyden.

Da nun in den bei 275° sich zersetzenden Nadeln kein o-Anisidin nachgewiesen werden konnte und Pikrinsäure mit Natronlauge behandelt dieselben Zersetzungsprodukte gab wie die gelben Nadeln, so war anzunehmen, dass dieselben kein o-Anisidinpikrat sind.

Es wurde deshalb nochmals o-Nitroanisol reduziert und das Destillat der alkalischen Destillation ohne Kochsalzzusatz ausgeäthert; beim Versetzen des Rückstands mit einer alkoholischen Lösung von Pikrinsäure fiel letztere wieder nach dem Erkalten aus. Die bei 275° sich zersetzenden Nadeln sind also Natriumpikrat, das zwar in Wasser leicht, in Alkohol etwas schwerer löslich ist, sich in der konzentrierten noch Aether enthaltenden Lösung

[1]) Beilstein. III. Aufl. pag. 687.

[2]) Ber. 1902. 1133.

jedoch ausschied. Um die Identität mit letzterem festzustellen, wurde Natriumpikrat dargestellt durch Zusammengiessen einer alkoholischen Lösung von Pikrinsäure und Natronlauge und so Nadeln erhalten, die sich bei 277° zersetzten.

Versuch 6.

Es sollte durch diesen Versuch festgestellt werden, wie die Reduktion des o-Nitroanisols in noch stärker saurer Lösung verläuft.

Kathodenflüssigkeit: 10 g o-Nitroanisol.
100 ccm Alkohol.
45 ccm Schwefelsäure von 1,8 spez. Gew.

Im Liter Kathodenflüssigkeit waren enthalten 460 g Schwefelsäure.

Anodenflüssigkeit: Schwefelsäure 1,4 spez. Gew.

Z	V	A	AMin	
8^{15}	6	9		Schwarzbraune Schlieren.
8^{55}	6	9	495	
9^{40}	6	9		Wasserstoffentwicklung.
9^{40}	6	4	60	
9^{55}	6	4		
9^{55}	4	2	40	
10^{15}	4	2		
10^{15}	4	1	55	Aufhellen.
11^{10}	4	1		
			650	= 10,8 ASt.

Berechnet 10,48. Stromdichte: 4,5 A. auf 1 qdm.

Es wurden erhalten 5,61 g reines o-Anisidin.
Materialausbeute = 69,7% der Theorie.
Stromausbeute 67,7%.

Fassen wir kurz die Resultate der Untersuchungen über das o-Nitroanisol zusammen, so sehen wir, dass sich nach dem Verfahren von Elbs und Silbermann[1]) das o-Nitroanisol mit guter Ausbeute zum o-Anisidin reduzieren lässt. Es empfiehlt sich die Bedingungen des Versuchs 6 einzuhalten, da die Ausbeuten bei der Reduktion in schwächer saurer Flüssigkeit sich ungünstiger gestalten.

Neben dem Reduktionsverfahren von Elbs und Silbermann existiert noch ein Verfahren von Böhringer & Söhne[2]) zur Darstellung von Aminen, welches bei fast allen jetzt ausgeführten Reduktionen bessere Resultate als das erste geliefert hat; es lag nun nahe, auch einmal o-Nitroanisol nach der von Böhringer & Söhne angegebenen Weise zu reduzieren.

Kathodenflüssigkeit:	10 g o-Nitroanisol.
	150 ccm 5%ige Salzsäure.
	25 ccm Alkohol.
	$^1/_2$ g krystallisiertes Zinnchlorür.
Anodenflüssigkeit:	9%ige Schwefelsäure.
Kathode:	Kupferdrahtnetz.
Anode:	Bleiblech.

Die eintauchende Kathodenoberfläche betrug 160 qcm.

Die Kathodenflüssigkeit wurde in einem Kölbchen gehörig geschüttelt, da sich das o-Nitroanisol in der wässrigen Flüssigkeit sehr wenig löst, und dann bei geschlossenem Strom in das Elektrolysiergefäss gegossen; als solches wurde ein Stutzen benutzt. Die Flüssigkeit wurde mittelst eines Glasstabes öfters durchgerührt, sodass das o-Nitroanisol in dem ganzen Lösungsmittel suspendiert war.

---

[1]) Z. Elch. VII. 146
[2]) D. R. P. 116942.

Z	V	A	AMin	
10^{35}	10	5		Flüss. trübe.
			24	
10^{38}	10	11		
			52	
10^{42}	10	15		
			52,5	Temperatur 40°
10^{45}	10	18		
			468	Gasentwicklung.
11^{11}	10	18		
11^{11}	10	7	28	Flüss. grau, undurchsichtig.
11^{15}	10	7		
11^{15}	6	3		Aufhellen.
			45	
11^{30}	6	3		
			669,5	AMin = 11,1 A.-St.

Stromdichte 10—11 Amp. pr. qdm.

10^{55} wurde das Elektrolysiergefäss in kaltes Wasser gestellt, um eine Temperaturerhöhung zu vermeiden.

Die Reduktionsflüssigkeit, die am Schlusse der Elektrolyse klar ist, wurde von etwas Verunreinigung abfiltriert und auf dem Wasserbad eingedampft, bis sich auf der Oberfläche der Flüssigkeit Krystalle abschieden. Beim Erkalten erstarrt das Ganze. Es wurden erhalten 8,7 g schwach grau gefärbtes salzsaures o-Anisidin.

Stoffausbeute: 83,45% der Theorie
Stromausbeute: 78,3 %

Eine Probe des rohen salzsauren Salzes wurde aus Alkohol umkrystallisiert und so fast farblose Nadeln erhalten, die bei ca. 219° unter Zersetzung schmolzen; direkt dargestelltes salzsaures o-Anisidin schmilzt bei ca. 200°.

Da bei der Reduktion des o-Nitroanisols im Grossen mittelst Zinn und Salzsäure Chloranisidin[1]) erhalten wurde, so untersuchte ich die salzsaure Reduktionsflüssigkeit einer zweiten Elektrolyse auf einen etwaigen Gehalt an Chloranisidin. Die Lösung wurde mit fester Soda bis zur alkalischen Reaktion versetzt und das o-Anisidin mit Wasserdämpfen übergetrieben. Durch Ausäthern und darauf folgende fraktionierte Destillation konnten 6,1 g o-Anisidin erhalten werden. Das aufgefangene Produkt war schwach gelblich gefärbt. Bei näherer Untersuchung stellte es sich heraus, dass es Chlor enthielt, was durch Verbrennen und Glühen auf einem Stückchen Kupferblech festgestellt wurde. Es liegt die Annahme nahe, dass sich in geringer Menge Chloranisidin gebildet hat.

Reduktion des p-Nitroanisols in saurer Lösung.

Der Reduktion des o-Nitroanisols schloss sich diejenige der isomeren p-Verbindung an.

Das Ausgangsprodukt, von der chemischen Fabrik C. A. F. Kahlbaum in Berlin bezogen, bestand aus langen, fast wasserhellen Prismen, die den von Willgerodt und Ferko[2]) gefundenen Schmelzpunkt 54° zeigten. Es war also als rein anzusehen.

Rein chemisch war das p-Nitroanisol in alkoholischer Lösung mit Schwefelammonium[3]) in gelinder Wärme reduziert worden. Durch mässiges Eindampfen und Zusetzen von Salzsäure konnte das salzsaure Salz in Nadeln erhalten werden. Durch Destillation in einer Retorte mit Kaliumhydroxyd wurde ein Oel erhalten, das beim Erkalten fest wurde.

---

[1]) B. 15. 1684.
[2]) J. pr. 33. 153.
[3]) A. 74. 300.

Die Lösung des salzsauren Salzes wird durch Eisenchlorid violett [1]). Die freie Base ist ziemlich löslich und krystallisiert in grossen tafelartigen Krystallen, die bei 55,5—56,5° schmelzen.

Elektrochemisch war das p-Nitroanisol nur der Reduktion in alkalischer Lösung unterworfen worden. Gaumer [2]) stellte mit guter Ausbeute die Azoxy- und Azoderivate dar. p-Hydrazoanisol konnte wegen zu grosser Oxydierbarkeit nicht isoliert werden. Gaumer erhielt bei seinen sämtlichen Reduktionen Amin; allerdings in so geringer Menge, dass eine Isolierung unterblieb. Er wies es nach durch Diazotieren und Kuppeln mit R-salz. Als Gaumer, abweichend von den als günstig bekannten Bedingungen, in stark alkalischer Lösung 5 g Nitroanisol reduzierte unter Zusatz von Natronlauge, konnte er nach Abscheidung des Azoxykörpers aus dem braunroten Filtrat durch Eindampfen und Zusatz von Salzsäure sogar $1^1/_2$ g salzsaures p-Anisidin erhalten.

Ich versuchte nun das p-Nitroanisol zuerst in schwefelsaurer Lösung mit Bleielektroden zu reduzieren.

Versuch 1.

Kathodenflüssigkeit: 15 g p-Nitroanisol.
73 ccm H_2SO_4 1,3 spez. Gew.
150 ccm Alkohol.

Im Liter Kathodenflüssigkeit sind enthalten 157,4 g Schwefelsäure. Anodenflüssigkeit: Schwefelsäure 1,3 spez. Gew. Die eintauchende Kathodenoberfläche betrug 260 qcm. Die Elektrolyte wurden heiss eingefüllt; das Elektrolysiergefäss stand auf einem heissen Wasserbad.

Zur Reduktion sind theoretisch 15,7 ASt nötig.

---

[1]) A. 175. 324.

[2]) Z. Elch. VII. 146. Gaumer, Inaug.-Dissert, Giessen 1901.

Z	V	A	AMin	
11^{20}	8	12	816	Violette Schlieren.
12^{28}	8	12		Gasentwicklung.
12^{28}	6	6	60	
12^{38}	6	6		
12^{38}	6	3	21	
12^{45}	6	3		
12^{45}	4	2	10	Aufhellen.
12^{50}	4	2		
12^{50}	—	1	90	
2^{20}	—	1	997	= 16,6 ASt.

Die Flüssigkeit, die am Anfang der Elektrolyse gelblich weiss ist, wird bald nach Stromschluss violett und völlig undurchsichtig. Nachdem 13,6 ASt. eingeleitet, tritt plötzlich starke Wasserstoffentwicklung ein, so dass die Stromstärke schliesslich bis auf 1 Amp. erniedrigt werden musste; trotzdem entweicht noch ziemlich Wasserstoff. Nach Beendigung der Elektrolyse wurde die Flüssigkeit filtriert; es hatte sich während des Versuchs in geringer Menge ein weisser pulveriger Niederschlag abgeschieden, welcher auch bei sämtlichen Elektrolysen entstand. Er erwies sich bei der qualitativen Untersuchung als Blei und Bleisulfat. Nachdem der Alkohol zum grössten Teil abdestilliert worden war, wurde mit Soda neutralisiert. Es schied sich zuerst ein dunkelbrauner Körper aus, welcher abfiltriert wurde; beim weiteren Zusatz von Soda entstand ein gelbbrauner Niederschlag. Nachdem dieser ebenfalls abfiltriert worden war, wurde das Filtrat mit Aether ausgezogen

und auf diese Weise 1,8 g reines p-Anisidin vom Schmelzpunkt 57° erhalten. Durch Behandlung der zuerst ausgeschiedenen Niederschläge mit Petroläther ging Anisidin in Lösung. Beim Verdunsten des Lösungsmittels hinterblieben 0,2 g. Der Teil, der sich in Petroläther nicht löste, wurde mit Aether aufgenommen und so 0,3 g graue Krystalle erhalten, die bei 183° schmolzen. Da der Schmelzpunkt 183° mit dem des p-Aminophenols (184°)[1] ziemlich übereinstimmte und eine Verseifung der Methoxylgruppe möglich erschien, so wurden, um wirklich den Nachweis zu liefern, dass sich p-Aminophenol gebildet hat, folgende Reaktionen mit dem Körper ausgeführt.

Mit Chlorkalk entstand eine violette Färbung; er löst sich in Natronlauge, gibt, mit R-Salz gekuppelt, einen roten Farbstoff, und durch Oxydation mit Eisenchlorid konnte Chinonbildung beobachtet werden.

Der gefundene Schmelzpunkt 183° und die oben angeführten Reaktionen sprechen also dafür, dass während der Elektrolyse die Methylgruppe abgespalten worden und auf diese Weise p-Aminophenol entstanden ist.

Versuch 2.

Kathodenflüssigkeit: 10 g p.-Nitroanisol.
100 ccm Alkohol.
45 ccm Schwefelsäure spez. Gew. 1,15.

Anodenflüssigkeit: Schwefelsäure spez. Gew. 1,3.

Die Flüssigkeiten wurden heiss eingefüllt.

---

[1]) Beilstein, 3. Aufl. II. 715.

Z	V	A	AMin	
9^{35}	8	9	558	Violette Schlieren.
10^{37}	8	9		Wasserstoffentwicklung.
10^{37}	8	5	40	
10^{45}	8	5		
10^{45}	6	2	30	
11^{00}	6	2		
11^{00}	4	1	40	Aufhellen.
11^{40}	—	1	668	= 11,1 ASt., berechnet 10,48 ASt.

Nach Beendigung der Elektrolyse wurde der Alkohol abdestilliert und nach dem Erkalten die Flüssigkeit mit Soda neutralisiert. Es schied sich zuerst ein sehr dunkler krystallinischer Niederschlag (1,85 g) aus, der sich als rohes p-Anisidin erwies. Beim weiteren Zusatz von Soda entstand eine braune Fällung (1,15 g). Da diese nicht den Schmelzpunkt des p-Anisidins zeigte, wurde sie wieder mit Petroläther behandelt. Beim Verdunsten desselben blieben Krystalle (0,8 g) zurück, die den Schmelzpunkt 57° zeigten. Der Teil, der ungelöst geblieben war, wurde wieder mit Aether aufgenommen. Es schieden sich Krystalle aus, die bei 184° schmolzen, also den Schmelzpunkt des p-Aminophenols zeigten. Durch Ausäthern der alkalischen Lösung wurde 1,45 g reines p-Anisidin erhalten, so dass im ganzen 4,4 g Anisidin gewonnen wurden.

Beim Benzoylieren der ausgeätherten Flüssigkeit wurden 2,3 g eines weissen Körpers vom Schmelzpunkt 230° erhalten, der in Natronlauge unlöslich ist. Beim 2maligen Umkrystallisieren aus Alkohol resultierten büschelförmig gruppierte Nadeln, die bei 233—234° schmolzen.

Da der Körper sich nicht als das p-Benzoylanisidin erwies — dieses schmilzt bei 155—156° —, jedoch ein Benzoat des p-Aminophenols sein konnte, so benzoylierte ich elektrochemisch dargestelltes p-Aminophenol und erhielt nach einmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol weisse, bei 234° schmelzende Nadeln.

A. Ladenburg[1]) erhielt übereinstimmend mit Richard Meyer und Julius Schäfer[2]) beim Benzoylieren des p-Aminophenols eine bei 231° schmelzende Verbindung, die sich als das Dibenzoylprodukt des p-Aminophenols erwies. E. Börnstein[1]) bekam einen Körper, der bei 233° schmolz und aus Alkohol in Form gekrümmter Nädelchen anschoss.

Während der Elektrolyse ist also ein grosser Teil des p-Nitroanisols verseift und zu Amidophenol reduziert worden.

Materialausbeute 54,7% der Theorie.

Da die Reduktion des p-Nitroanisols in schwefelsaurer Lösung keine guten Resultate ergab, so lag es nahe, den p-Nitrophenolmethyläther einmal in salzsaurer Lösung nach der von Böhringer & Söhne D. R. P. No. 116942 angegebenen Weise zu reduzieren.

Kathodenflüssigkeit:	20 g p-Nitroanisol.
	35 ccm Alkohol.
	300 ccm 5%ige Salzsäure.
	1 g krystallisiertes Zinnchlorür.
Anodenflüssigkeit:	9%ige Schwefelsäure.
Kathode:	Kupferdrahtnetz.
Anode:	Bleicylinder.
Bad:	Stutzen mit eingesetzter Thonzelle als Anodenraum.

[1]) B. 9. 1529.
[2]) B. 27. 3358.
[3]) B. 29. 1484.

Z	V	A	AMin	
9^{14}	10	25		
			52	
9^{16}	10	27		
			84	
9^{19}	10	29		
			169,5	Flüssigkeit rötlich.
9^{25}	10	27,5		
			275	
9^{35}	10	27,5		
			297	
9^{46}	10	26,5		
				$9^{46}-9^{55}$ Elektrolyse unterbrochen.
9^{55}	5	20		
			80	
9^{59}	8	20		
			280	
10^{13}	8	20		Plötzlich starke Wasserstoffentwicklung.
10^{13}	8	9		
			63	
10^{20}	8	9		
			1300,5	AMin = 21,7 ASt.
				Berechnet 20,9 ASt.

Die Kathodenflüssigkeit wurde auf ca. 60° erwärmt und dann bei geschlossenem Strom in das Elektrolysiergefäss gegossen. Da die Kathode mit 230 qcm einseitiger Oberfläche eintauchte, so bedeutet dies eine Stromdichte von 10—12 Amp. pro qdm.

Die Flüssigkeit, die zu Beginn der Elektrolyse farblos ist, färbt sich nach einiger Zeit rötlich, hellt sich am Schluss jedoch wieder auf. Von $9^{46}-^{55}$ war die Elektrolyse unterbrochen, weil die Temperatur zu hoch gestiegen war. Nachdem ungefähr die theoretisch erforderliche Elektrizitätsmenge zugeführt war, trat plötzlich starke Gasentwicklung ein; die Stromstärke wurde deshalb erniedrigt und ein geringer Ueberschuss eingeleitet. Nach beendigter Reduktion wurde die Kathodenflüssigkeit etwas eingedampft, um den Alkohol zu verjagen, und nach dem Erkalten

neutralisiert mit fester Soda. Es scheidet sich eine krystallinische Masse aus (6,8 g) vom Schmelzpunkt 56°. Nachdem dieselbe abfiltriert war, konnten durch Aussalzen noch 3,24 g p-Anisidin und darauf folgendes Ausäthern 2,79 g Amin erhalten werden. Die zweite Portion, die etwas anorganische Substanz enthielt, wurde aus Petroläther umkrystallisiert und auf diese Weise 2,93 g reines Anisidin erhalten.

Materialausbeute 78,4 % der Theorie.

Stromausbeute 75,7 %.

Reduktion von o-Nitrophenetol in saurer Lösung.

Auf rein chemischem Wege[1]) war o-Nitrophenetol reduziert worden mit Zinn und Salzsäure. Nach beendigter Reduktion wurde das Zinn mit Schwefelwasserstoff entfernt, das salzsaure Salz mit Natronlauge zerlegt und die Base mit Wasserdämpfen übergetrieben. Bei der darauffolgenden Destillation wurde ein Oel erhalten, welches schwerer ist als Wasser und bei 228° siedet.

M. Foerster[2]) suchte als Reduktionsmittel Eisen und Essigsäure oder Zink und Essigsäure oder Salzsäure zu verwenden. Er erhielt jedoch schlechte Resultate wegen des gleichzeitigen Auftretens schwer amidirbarer schwarzer Flocken, die er für Azo- und Azoxyphenetol hielt. Foerster reduzierte deshalb wieder mit Zinn und Salzsäure und verbesserte die Aufarbeitung der Reduktionsflüssigkeit derart, dass er eine Ausbeute von 94,3 % der berechneten Menge o-Phenetidin erhielt. Das Amin war eine bei 229° und 765 mm Bar. konstant siedende Flüssigkeit, die sich am Licht rasch bräunte.

Der elektrochemischen Reduktion war das o-Nitrophenetol bisher nur in alkalischer Lösung unterworfen

[1]) J. pr. [2] 12. 208.

[2]) J. pr. [2] 21. 344.

worden. Elbs und Rohde[1]) stellten mit guter Ausbeute das Azo- und Hydrazoderivat dar und erhielten bei der Reduktion geringe Menge von o-Phenetidin als Nebenproduckt.

Das aus der chemischen Fabrik von Kahlbaum in Berlin bezogene o-Nitrophenetol siedete konstant bei 263° und war als rein anzusehen. A. Groll[2]) gibt den Schmelzpunkt 258° an und M. Foerster[3]) fand denselben bei 267 bis 268° bei 757 mm Bar.

Zunächst reduzierte ich das o-Nitrophenetol in schwefelsaurer Lösung mit Bleielektroden.

Kathodenflüssigkeit: 10 g o-Nitrophenetol.
100 ccm Alkohol.
55 ccm Schwefelsäure 1,1 spez. Gew.

Anodenflüssigkeit: Schwefelsäure spez. Gew. 1,1.

Im Liter Kathodenflüssigkeit sind enthalten 53,25 g H_2SO_4. Das Elektrolysiergefäss stand auf einem siedenden Wasserbad. Die Elektrolyte wurden heiss eingefüllt. Zur Reduktion sind erforderlich 9,6 ASt.

Z	V	A	AMin	
10^{10}	8	9		
10^{15}	8	9	450	
11^{00}	8	9		
11^{00}	6	5	35	
11^{07}	6	4		
11^{07}	6	2	120	
12^{07}	—	2		
			605	= 10,08 ASt.

Stromdichte: 4,5 A. pro qdm.

Die Kathodenflüssigkeit ist am Anfang der Elektrolyse fast farblos. Kurz nach Stromschluss entstehen rotbraune

[1]) Elbs u. Rohde. Z. Elch. VII. 146.
[2]) J. pr. [2] 12. 207. [3]) Z. pr. [2] 21. 343.

Schlieren und 10^{15} ist das Ganze dunkelbraun gefärbt. Da 11^{00} plötzlich Wasserstoffentwicklung eintrat, wurde die Stromstärke schliesslich auf 2 Amp. heruntergesetzt. Gegen Schluss der Elektrolyse hellt sich die Flüssigkeit etwas auf und ist schwach violett gefärbt.

Die Ausbeute wurde durch Titrieren mit Natriumnitrit bestimmt. Ausbeute 71,6% der Theorie.

Da die Ausbeute eine verhältnismässig gute ist, so wurde nun zum Vergleich eine Reduktion nach der von Böhringer & Söhne D. R. P. No. 116942 angegebenen Weise ausgeführt.

Kathodenflüssigkeit: 10 g o-Nitroanisol.
35 ccm Alkohol.
150 ccm 5%ige Salzsäure
½ gr $SnCl_2 2H_2O$.
Anodenflüssigkeit: 9%ige Schwefelsäure.
Kathode: Kupferdrahtnetz. Anode: Bleiblech.

Z	V	A	AMin	
2^{45}	10	18	468	Gasententwicklung.
3^{11}	10	18		
3^{11}	10	10	20	
3^{13}	10	10		
3^{13}	6	5	35	
3^{20}	6	5		
3^{20}	6	2	30	
3^{35}	—	2		
3^{35}	6	1	35	
4^{10}	6	1		
			588	AMin = 9,8 ASt.

Stromdichte ca. 12 Amp. pro qdm.

Die Flüssigkeit, anfangs hell, wird $2^{1/2}$ rotbraun, später etwas dunkler, hellt sich am Schluss der Elektrolyse etwas auf und ist schwach violett gefärbt. Durch öfteres Rühren mittelst eines Glasstabes wurde bewirkt, dass nicht gelöstes o-Nitrophenetol in der Flüssigkeit suspendiert bleibt. Die Temperatur stieg bis 58° und blieb dann konstant. Wasserstoffentwicklung trat diesmal etwas früher ein als es bei den vorhergehenden Reduktionen nach demselben Verfahren der Fall war.

Die Kathodenflüssigkeit wurde zuerst sauer mit Wasserdampf destilliert, um den Alkohol und etwa unverändertes Ausgangsprodukt überzutreiben. Das Destillat ist fast ganz klar, so dass nur Spuren von o-Nitrophenetol darin vorhanden sein können. Bei der darauffolgenden alkalischen Destillation geht das o-Phenetidin über. Durch Ausäthern des Destillats konnten 7,24 g o-Phenetidin erhalten werden. In dem ausgeätherten Destillat wurde durch Titrieren mit $^1/_{20}$ normaler Natriumnitritlösung noch ein Gehalt von 0,24 g Amin festgestellt, sodass die Gesamtausbeute 7,48 g betrug, was einer Stoffausbeute von 91,2% und einer Stromausbeute von 89,4% entspricht.

Darstellung des salzsauren o-Phenetidins.

Giesst man konz. HCl und o-Phenetidin zusammen, so erstarrt das Ganze unter Erwärmen zu einem Kristallbrei. Auf dem Thonteller abgepresst wurde derselbe fast farblos. Das salzsaure Salz ist sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aceton. Zwecks Umkrystallisierung wurden die Krystalle in möglichst wenig Wasser gelöst; beim Zusatz von Aether erhält man fast ganz weisse Nadeln, die bei ca. 195° schmelzen.

0,1939 Substanz liefern 0,1591 g AgCl.

Für $(\overset{(1)}{O}C_2H_5)C_6H_4\overset{(4)}{N}H_2HCl$ Ber.: 20,46% Cl.

Gef.: 20,36% Cl.

Schlieren und 10^{15} ist das Ganze dunkelbraun gefärbt. Da 11^{00} plötzlich Wasserstoffentwicklung eintrat, wurde die Stromstärke schliesslich auf 2 Amp. heruntergesetzt. Gegen Schluss der Elektrolyse hellt sich die Flüssigkeit etwas auf und ist schwach violett gefärbt.

Die Ausbeute wurde durch Titrieren mit Natriumnitrit bestimmt. Ausbeute 71,6% der Theorie.

Da die Ausbeute eine verhältnismässig gute ist, so wurde nun zum Vergleich eine Reduktion nach der von Böhringer & Söhne D. R. P. No. 116942 angegebenen Weise ausgeführt.

Kathodenflüssigkeit: 10 g o-Nitroanisol.
35 ccm Alkohol.
150 ccm 5%ige Salzsäure
½ gr $SnCl_2 2H_2O$.
Anodenflüssigkeit: 9%ige Schwefelsäure.
Kathode: Kupferdrahtnetz. Anode: Bleiblech.

Z	V	A	AMin	
2^{45}	10	18	468	Gasententwicklung.
3^{11}	10	18		
3^{11}	10	10	20	
3^{13}	10	10		
3^{13}	6	5	35	
3^{20}	6	5		
3^{20}	6	2	30	
3^{35}	—	2		
3^{35}	6	1	35	
4^{10}	6	1		
			588	AMin = 9,8 ASt.

Stromdichte ca. 12 Amp. pro qdm.

Die Flüssigkeit, anfangs hell, wird 2^{50} rotbraun, später etwas dunkler, hellt sich am Schluss der Elektrolyse etwas auf und ist schwach violett gefärbt. Durch öfteres Rühren mittelst eines Glasstabes wurde bewirkt, dass nicht gelöstes o-Nitrophenetol in der Flüssigkeit suspendiert bleibt. Die Temperatur stieg bis 58° und blieb dann konstant. Wasserstoffentwicklung trat diesmal etwas früher ein als es bei den vorhergehenden Reduktionen nach demselben Verfahren der Fall war.

Die Kathodenflüssigkeit wurde zuerst sauer mit Wasserdampf destilliert, um den Alkohol und etwa unverändertes Ausgangsprodukt überzutreiben. Das Destillat ist fast ganz klar, so dass nur Spuren von o-Nitrophenetol darin vorhanden sein können. Bei der darauffolgenden alkalischen Destillation geht das o-Phenetidin über. Durch Ausäthern des Destillats konnten 7,24 g o-Phenetidin erhalten werden. In dem ausgeätherten Destillat wurde durch Titrieren mit $^1/_{20}$ normaler Natriumnitritlösung noch ein Gehalt von 0,24 g Amin festgestellt, sodass die Gesamtausbeute 7,48 g betrug, was einer Stoffausbeute von 91,2% und einer Stromausbeute von 89,4% entspricht.

Darstellung des salzsauren o-Phenetidins.

Giesst man konz. HCl und o-Phenetidin zusammen, so erstarrt das Ganze unter Erwärmen zu einem Kristallbrei. Auf dem Thonteller abgepresst wurde derselbe fast farblos. Das salzsaure Salz ist sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aceton. Zwecks Umkrystallisierung wurden die Krystalle in möglichst wenig Wasser gelöst; beim Zusatz von Aether erhält man fast ganz weisse Nadeln, die bei ca. 195° schmelzen.

0,1939 Substanz liefern 0,1591 g AgCl.

Für $(\overset{(1)}{O}C_2H_5)C_6H_4\overset{(4)}{N}H_2HCl$ Ber.: 20,46% Cl.

Gef.: 20,36% Cl.

Darstellung des sauren schwefelsauren o-Phenetidins.

Dieses wird beim Zusammengiessen von o-Phenetidin mit konz. Schwefelsäure in verfilzten violettgefärbten Krystallen erhalten. Beim Mischen der Agentien erhitzt sich die Masse stark und erstarrt sofort. Zur Reinigung werden die Krystalle abgepresst, in möglichst wenig Alkohol gelöst und mit Aether gefällt. Das schwefelsaure Salz ist sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aceton.

Analyse: 0,1983 g Sbst. liefern 0,1954 $BaSO_4$.

Für $(\underset{(1)}{OC_2H_5})C_6H_4(\underset{(4)}{NH_2})H_2SO_4$: Ber.: 41,7% H_2SO_4.

Gef.: 41,5% H_2SO_4.

Reduktion von p-Nitrophenetol in saurer Lösung.

Auf rein chemischem Weg war p-Amidophenetol durch Reduktion von p-Nitrophenetol mit Zinn und Salzsäure[1]) dargestellt worden.

Besonders genau untersucht wurde von C. Liebermann und St. v. Kostanecki[2]) das salzsaure Salz des p-Phenetidins. Sie hatten gefunden, dass es beim Eindunsten in langen Nadeln anschiesst und in schön weissen Nadeln sublimiert, die bei 234° schmelzen. Mit Eisenchlorid gibt das salzsaure Salz violette Färbung und mit Chlorkalk rote Färbung und Fällung.

Nach C. A. Bischoff[3]) liegt der Schmelzpunkt des salzsauren Salzes nach einmaligem Umkrystallisieren bei 233°. Er schied die Base aus dem Salz ab und erhielt eine Flüssigkeit, die bei 760,7 mm Druck konstant bei 244° siedet.

Während die Reduktion in alkalischer Lösung gewöhnlich in die Azorichtung geht, erhielt jedoch Schmidt

[1]) Am. 1. 272.
[2]) Ber. 17, 884.
[3]) Ber. 22, 1782.

und Möhlau[1]) bei der Reduktion von p-Nitrophenetol durch alkoholisches Kali p-Aminophenetol als Hauptprodukt.

Elektrochemisch war p-Nitrophenetol von Gaumer[2]) in alkoholischer Lösung reduziert worden. Als er bei einer Reduktion die für die Bildung des Azokörpers nötige Strommenge zuführte und doch p-Azoxyphenetol erhielt, suchte er p-Azophenetol darzustellen, indem er die für die Bildung des p-Hydrazophenetols erforderliche Elektrizitätsmenge zuführte, und das letztere in p-Azophenetol verwandelte durch Oxydation, indem er sofort einen Luftstrom in die alkalische Flüssigkeit blies. Er erhielt auf diese Weise wirklich p-Azophenetol. Aus dem Umstand, dass sich das Filtrat diesmal stark dunkel färbte, konnte er schliessen, dass sich ziemlich Amin gebildet hatte. Um das salzsaure Salz des p-Phenetidins darzustellen, dampfte er die Mutterlauge mit Salzsäure zur Trockne und erhielt durch Sublimation des Rückstandes ein aus Nadeln bestehendes Sublimat, das bei 231° schmolz. Die Farbenreaktion mit Eisenchlorid und Chlorkalk konnten mit Erfolg ausgeführt werden.

Das von der Fabrik C. Kahlbaum in Berlin bezogene p-Nitrophenetol hatte den Sm. 60° (Willgerodt und Ferko[3]) und war folglich als rein anzusehen.

Zuerst reduzierte ich das p-Nitrophenetol in schwefelsaurer Lösung mit Bleielektroden.

Kfl.: 10 g p-Nitrophenetol
100 ccm Alkohol
55 ccm Schwefelsäure spez. Gew. 1,1.

Im Liter Kathodenflüssigkeit waren enthalten 53,25 g Schwefelsäure.

---

[1]) J. pr. (2) 18, 199.
[2]) Gaumer, Inaugural-Dissertation. Giessen 1901. Z. Elch. VII. 146.
[3]) I. pr. 33, 153. Beilst. II, 3. Aufl. 682.

Afl.: Verdünnte Schwefelsäure von 1,1 spez. Gew., das Elektrolysiergefäss stand auf einem siedenden Wasserbad, die Elektrolyte wurden heiss eingefüllt.

Z	V	A	AMin	
11^{35}	8	10		
12^{18}	8	10	430	
12^{18}	6	6		Gasentwicklung
12^{30}	6	6	72	
12^{30}	6	3		
12^{40}	6	3	30	
12^{40}	4	2		
12^{50}	—	2	20	
12^{50}	4	1		
1^{50}	4	1	60	

612 = 10,2 A.-St. Stromdichte 4,5 Amp. pro qdm. Berechnete A.-St. = 9,6.

Die Flüssigkeit, am Anfang der Elektrolyse farblos, färbt sich nach ca. 5 Minuten violett und ist am Schluss dunkelviolett. 12^{18} trat plötzlich starke Wasserstoffentwicklung auf, nachdem ungefähr $^2/_3$ der nötigen Elektrizitätsmenge zugeführt war. Man könnte den Schluss ziehen, dass, wenn $^2/_3$ der Strommenge eingeleitet sind, kein Nitro- und Nitrosophenetol mehr vorhanden ist und das Hydroxylaminderivat als schlechter Depolarisator wirkt. Die Stromstärke wurde schliesslich bis auf 1 A. heruntergesetzt. Da bei der geringen Stromdichte ziemlich viel Wasserstoff entwich, so wurde $^1/_2$ A.-St Strom mehr zugeführt. Die Kathode hatte sich mit einer rotvioletten Schicht

überzogen, welche weder mit Wasser noch mit Alkohol entfernt werden konnte; Säure löste dieselbe. Nach Beendigung der Elektrolyse wurde der Alkohol auf dem Wasserbad abdestilliert. Bei der darauf folgenden Destillation mit Wasserdampf geht etwas unverändertes Ausgangsprodukt über. Hierauf wurde in der Flüssigkeit mit fester Soda das p-Phenetidin in Freiheit gesetzt und das Ganze ausgeäthert. Durch Zusatz von Salzsäure zum Rückstand konnte 3,9 g salzsaures p-Phenetidin erhalten werden, was einer Materialausbeute von 37,5% der Theorie entspricht.

Da das Ausäthern der alkalischen Flüssigkeit mit Harzbildung verbunden und keine quantitative Operation ist, so wurde beim nächsten Versuch, bei dem die Reduktionsbedingungen dieselben waren wie beim vorigen Versuch, die Gesamtausbeute durch Titration der sauren Reduktionsflüssigkeit mit Natriumnitrit bestimmt. Es wurde eine $^1/_{10}$ normale Natriumnitritlösung verwandt und eine Stoffausbeute von 76,6 % der Theorie festgestellt.

Reduktion von p-Nitrophenetol in salzsaurer Lösung nach dem Verfahren des Boehringerschen D.R.P. 116942.

Kathodenflüssigkeit: 10 g p-Nitrophenetol
150 ccm Alkohol
35 ccm 5%ige Salzsäure
$^1/_2$ g $SnCl_2 + 2H_2O$.

Anodenflüssigkeit: 9%ige Schwefelsäure
Kathode: Kupferdrahtnetz
Anode: Bleizylinder
Bad: Stutzen mit eingesetzter Thonzelle als Anodenraum.

Die Kathodenflüssigkeit wurde auf 65° erhitzt, so dass das p-Nitrophenetol geschmolzen war, und dann bei geschlossenem Strom in das Elektrolysiergefäss gegossen.

Z	V	A	AMin	
9^{00}	10	14	48	
9^{03}	18	18	540	
9^{33}	18	18		Gasentwicklung
9^{33}	10	7	21	
9^{36}	10	7		
			609	= 10,15 A.-St.

Da die Kathode mit 150 qcm einseitiger Oberfläche eintauchte, so bedeutet dies eine Stromdichte von ungefähr 12 A pro qdm. Die Temperatur der Kathodenflüssigkeit hielt sich während der Elektrolyse auf 65°—67°. Nachdem die berechnete Elektrizitätsmenge zugeführt war, erfolgte plötzlich reichliche Wasserstoffentwicklung. Die Stromdichte wurde heruntergesetzt und noch ein geringer Stromüberschuss eingeleitet. Die Kathodenflüssigkeit bleibt während der Reduktion immer klar; das am Anfang nicht gelöste p-Nitrophenetol befindet sich in geschmolzenem Zustand am Boden des Stutzens und löst sich im Verlauf der Elektrolyse, begünstigt durch öfteres Umrühren, vollständig.

Die Reduktionsflüssigkeit wurde von etwas Verunreinigung filtriert, der Alkohol abdestilliert und da kein unverändertes Ausgangsmaterial zu bemerken war, in einer Porzellanschale auf dem Wasserbad eingedampft, bis sich Krystalle auf der Oberfläche abschieden. Nach dem Erkalten wurden 5,55 g salzsaures p-Phenetidin erhalten. Die Krystalle waren fast farblos und zeigten den Schmelzpunkt 234°. Durch weitere Einengung des Fitrats konnten noch 3,3 g salzsaures Salz Schmelzpunkt 234° erhalten werden, sodass die Gesamtausbeute 8,85 g betrug.

Stoffausbeute 85,3% der Theorie.

Stromausbeute 80,06%.

Mit dem salzsauren Salz wurden die schon oben erwähnten Reaktionen ausgeführt. Beim Zusatz von Chlorkalk zu der wässerigen Lösung erhielt ich eine rote Färbung und kurz darauf einen ebenso aussehenden Niederschlag. Mit Eisenchlorid gibt die Lösung des salzsauren Salzes violette Färbung. Beim Diazotieren der Lösung und Kuppeln mit R-Salz entsteht ein purpurroter Farbstoff.

Nach den Untersuchungen des o- und p-Nitroanisols des o- und p-Nitrophenetols lag es nun nahe, einen etwas komplizierteren Abkömmling eines Nitrophenoläthers zu untersuchen und zwar sollte das leicht zugängliche o-Nitrophenacetin der Reduktion zuerst in salzsaurer, dann in schwefelsaurer Lösung unterworfen werden.

Reduktion von o-Nitrophenacetin $C_6H_3(NH\,CO\,CH_3)(OC_2H_5)(NO_2)$ (4) (1) (3) in saurer Lösung.

o-Nitrophenacetin, Aethyläther des 3-Nitro, 4-Acetylamido, 1-Oxybenzols wurde durch Nitrierung des Phenacetins, des p-Acetphenetidins dargestellt. Als Ausgangsmaterial diente reines Phenacetin Schmelzpunkt 135°. Dasselbe wurde nach dem Verfahren von Hinsberg und Autenrieth[1]) nitriert: 1 Molekül Phenacetin wurde mit 2 Molekülen 11%iger Salpetersäure aufgekocht. Die Flüssigkeit färbt sich dabei gelb bis orange und gleichzeitig geht die Farbe der in ihr suspendierten Krystalle in gelb über. Beim Erkalten scheiden sich noch mehr der gelben Krystalle ab. Durch zweimaliges Umkrystallisieren aus Wasser wurden lange, seideglänzende Nadeln vom Schmelzpunkt 103° erhalten.

[1]) Beilstein, 3. Aufl. II. 732.

Das o-Nitrophenacetin war bisher einer Reduktion auf rein chemischem Wege nur in alkalischer Lösung unterworfen. Autenrieth und Hinsberg[1]) hatten durch Reduktion von Zinkstaub, Alkohol und Natronlauge den Aethyläther des 1-Oxy-3-, 4-Aminobenzol in Form glänzender Blättchen (Schmelzpunkt 71°—72°) erhalten.

Ich versuchte es nun elektrochemisch in saurer Lösung zu reduzieren und zwar zuerst in salzsaurer Lösung nach der von Böhringer & Söhne, D.R.P. 116942, angegebenen Weise, da sich dieses Verfahren bei den früheren Reduktionen als die beste Methode zur elektrolytischen Darstellung von Aminen erwiesen hatte.

Die Versuchsbedingungen waren dieselben wie bei den früheren Elektrolysen, nur mit dem geringen Unterschied, dass mehr Alkokol angewandt wurde wegen der Schwerlöslichkeit des o-Nitrophenacetins in Wasser.

Kathodenflüssigkeit:	10 g o-Nitrophenacetin.
	150 ccm 5%ige Salzsäure.
	70 ccm Alkokol.
	$^1/_2$ g $SnCl_2$ 2 H_2O.
Anodenflüssigkeit:	9%ige Schwefelsäure.
Kathode:	Kupferdrahtnetz.
Anode:	Bleicylinder.

Zur Reduktion zum Amin sind für 10 g Substanz 7,16 ASt. erforderlich.

---

1) Beilstein, 3. Aufl. II. 723.

Z	V	A	AMin	
3^{25}	10	4	24	
3^{28}	10	12	30	
3^{30}	10	18	100	
3^{35}	10	22	115	
3^{40}	10	24	92	
3^{44}	10	22		Wasserstoffentwicklung.
3^{44}	10	10	30	
3^{47}	10	10		
3^{47}	8	5	25	
3^{52}	8	5		
3^{52}	6	2	34	
5^{09}	6	2	450	= 7,5 ASt. Stromdichte: 10—12Amp. pro qdcm.

10 g o-Nitrophenacetin wurden in 50 ccm Alkohol gelöst, auf 50° erhitzt und dann bei geschlossenem Strom in das ebenfalls angewärmte Elektrolysiergefäss gegossen, in welchem sich 150 ccm 5%ige Salzsäure und $^1/_2$ g krystallisiertes Zinnchlorür befanden. Beim Zusammengiessen der Flüssigkeiten scheidet sich der Nitrokörper zum grössten Teil wieder aus. Unter öfterem Umrühren wurde die Elektrolyse fortgesetzt und da das Nitrophenacetin nur langsam in Lösung ging, so wurden noch 20 ccm Alkohol hinzugegeben. Die Reduktionsflüssigkeit, die zu Beginn der Elektrolyse gelb ist, wird gegen Schluss rötlich gefärbt. Die Temperatur derselben wird durch Kühlung auf ca. 40° gehalten.

Bei einer anderen Elektrolyse, deren Verlauf nicht verschieden war von der oben angeführten Elektrolyse, wurde versucht, das Aminophenacetin in alkalischer Lösung mit Wasserdämpfen überzutreiben. Es gingen jedoch nur Spuren über. Ein Versuch, das Amin durch Ausäthern zu erhalten, schlug fehl, da sich schwarze Schmieren bildeten.

Die Reduktionsflüssigkeit der oben angeführten Elektrolyse wurde im Vacuum eingedampft, da es sich gezeigt hatte, dass das Eindampfen über freier Flamme oder auf dem Wasserbad nicht ratsam ist. Nachdem die Flüssigkeit wegen der ausserordentlichen Leichtlöslichkeit des salzsauren o-Amidophenacetins ziemlich konzentriert worden war, wurde sie in eine Schale gegossen und erkalten lassen.

Es wurden erhalten 9,7 g salzsaures Salz, was einer Stoffaubeute von 94,1 % und einer Stromausbeute von 93,4 % entspricht.

Das salzsaure Aminophenacetin ist in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich und wurde aus möglichst wenig Wasser umkrystallisiert. Die Analyse ergab:

I. 0,2012 Substanz 0,1351 g Ag Cl
Ber. 15,4 % Cl
Gef. 16,6 % Cl

II. 0,1966 Substanz 0,1315 g Ag Cl
Ber. 15,4 % Cl
Gef. 16,5 % Cl.

Analysensubstanz nochmals umkrystallisiert.

III. 0.2008 Substanz 0,1355 g Ag Cl
Ber. 15,4 %
Gef. 16,7 %.

Der hohe Salzsäuregehalt lässt sich vielleicht dadurch erklären, dass ein Teil des o-Aminophenacetins verseift worden und ein Diamin entstanden ist.

Mit dem salzsauren Salz wurden folgende Reaktionen

ausgeführt: Ein Teil wurde mit Soda zersetzt und mit Aether ausgezogen. Die ätherische Lösung fluoresziert grün. Mit dem Rückstand, der in Alkokol und Aether sehr leicht löslich ist, konnte mit Erfolg die Isonitrilreaktion ausgeführt werden. Giesst man zu der gelbrot aussehenden Lösung des salzsauren Salzes konz. HCl, so entsteht eine dunkelrote Färbung.

Darstellung des Platindoppelsalzes von o-Aminophenacetin.

Da das salzsaure Aminophenacetin wegen seiner ausserordentlichen Löslichkeit sich schlecht umkrystallisieren lässt, so wurde das Platindoppelsalz desselben hergestellt. Beim Zusatz von Platinchlorid zu der wässrigen Lösung des salzsauren Salzes entsteht ein krystallinischer Niederschlag. Derselbe wurde abfiltriert, mit Wasser ausgewaschen und getrocknet.

Resultat der Analyse:

0,1364 Sbst. = 0,0345 Pt.
Ber.: 24,41% Pt.
Gef.: 25,3 % Pt.

Reduktion des o-Nitrophenacetins in schwefelsaurer Lösung.

Kathodenflüssigkeit: 10 g o-Nitrophenacetin.
100 ccm Alkohol.
55 ccm Schwefelsäure spez. Gew. 1,1.

Anodenflüssigkeit: Verdünnte Schwefelsäure spez. Gew. 1,1.

Kathode: Durchlöcherte Bleiplatte.

Anode: Bleizylinder.

Das Elektrolysiergefäss stand auf einem siedenden Wasserbad. Die Elektrolyte wurden heiss eingefüllt.

Z	V	A	AMin	
3^{32}	8	9	360	
4^{12}	8	9		
4^{12}	8	6	30	
4^{17}	8	6		
4^{17}	6	3	24	
4^{25}	6	3		
4^{25}	4	2	50	
5^{00}	4	2	464	= 7,7 ASt.

Stromdichte: 4,5 A. pro qdm.

Die Flüssigkeit, am Anfang der Elektrolyse hellrot, wird nach kurzer Zeit dunkelrot, hellt sich aber gegen Schluss der Reduktion wieder auf.

Ein Versuch, die Ausbeute an Amin durch Titrieren mit Natriumnitrit zu bestimmen, schlug fehl, da das o-Aminophenacetin unter sich zu kuppeln scheint, denn die Flüssigkeit färbte sich beim Diazotieren dunkelrot.

Um das schwefelsaure Salz zu erhalten, wurde die Reduktionsflüssigkeit rasch eingedampft. Nachdem die Flüssigkeit ziemlich eingeengt war, wurde erkalten lassen, und auf diese Weise 8,4 g schwefelsaures Salz gewonnen.

Materialausbeute 63,2% der Theorie.

Das schwefelsaure Salz ist leicht löslich in Wasser, etwas schwerer in Alkohol. Zur quantitaven Bestimmung wurde es aus Alkohol umkrystallisiert.

Resultat der Analyse:

0,1972 Sbst. = 0,1603 $BaSO_4$.

$C_6H_3(OC_2H_5)NH(CH_3CO)NH_2$ Ber. = 33,56% Schwefels.

$^{(1)}$ H_2SO_4 $^{(4)}$ $^{(3)}$ Gef. 34,2 % Schwefels.

Nach den Untersuchungen des o-Nitrophenacetins in saurer Lösung war es nun erwünscht, dasselbe auch einmal der elektrochemischen Reduktion in alkalischer Flüssigkeit zu unterwerfen. Wie schon früher erwähnt, hatten Autenrieth und Hinsberg[1]) o-Nitrophenacetin auf rein chemischem Wege in alkalischer Lösung reduziert und dabei den Aethyläther des 1-Oxy-3, 4-Aminobenzols und kein Azoprodukt erhalten.

Reduktion des o-Nitrophenacetins in alkalischer Lösung.

Reduzieren wir o-Nitrophenacetin in alkalischer Lösung, so können wir erwarten, vorausgesetzt, dass die Acetylgruppe nicht verseift wird, dass die Reduktion in die Azorichtung geleitet wird. Tritt jedoch eine Abspaltung der Acetylgruppe ein, so ist die Entstehung eines Diamins zu erwarten, gerade so wie bei der Reduktion des o-Nitroanilins.

Es wurden nun, um die günstigsten Bedingungen für die Reduktion des o-Nitrophenacetins festzustellen, verschiedene Reduktionsversuche gemacht. Als Elektrolysiergefäss wurde ein hohes Becherglas benutzt. In demselben stand eine Thonzelle, deren Inneres als Anodenraum diente.

Die Versuchsbedingungen der ersten Elektrolyse waren folgende:

Kathodenflüssigkeit:	10 g o-Nitrophenacetin.
	100 ccm Alkohol.
	5 g Natriumacetat.
	20 ccm Wasser.
Anodenflüssigkeit:	Kaltgesättigte Sodalösung.
Kathode:	Nickeldrahtnetz.
Anode:	Bleistreifen.

[1]) Beilstein. III. Aufl. II. 723.

Der Elektrolysierapparat wurde während der ganzen Versuchsdauer auf dem Wasserbad so heiss gehalten, dass die Kathodenflüssigkeit in stetem Sieden begriffen war und hierdurch ein ordentliches Rühren stattfand. 10 g o-Nitrophenacetin brauchen theoretisch 0,1785 g Wasserstoff [Mol. Gew. $(C_2H_5O)^{(1)}C_6H_3NH(CH_3CO)^{(4)}NO_2^{(3)}$ = 224] für die Umwandlung in den Azokörper. Da nun 1 Ast. = 0,0374 g Wasserstoff liefert, so sind 4,77 ASt. = 286 AMin. erforderlich.

Z	V	A	AMin
11^{00}	6	5	
11^{05}	6	7	30
11^{22}	6	7	119
11^{25}	6	8	22,5
11^{50}	6	8	200
11^{50}	6	3	
11^{55}	6	3	15
			386,5

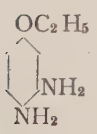
Da die Kathode mit 220 qcm einseitiger Oberfläche eintauchte, so betrug die Stromdichte 3—3,5 A. pro qdm.

Die Lösung, anfangs hellrot, wird später dunkelrot. 11^{25} fand eine geringe Abscheidung eines gelben Körpers statt, der aber durch geringen Alkoholzusatz und Rühren wieder in Lösung gebracht werden konnte. Ungefähr zu der Zeit, bei welcher etwas mehr als die theoretische Strommenge eingeleitet ist, beginnt reichliche Wasserstoffentwicklung. Nachdem ein ziemlicher Stromüberschuss zugeführt worden war, wurde die Elektrolyse unterbrochen und der Elektrolyt nun, um etwa vorhandenes Hydrazophenacetin zu oxydieren, mit Luft in Berührung gebracht.

Beim Erkalten der Kathodenflüssigkeit schieden sich gelbe Nadeln aus, die abgesaugt wurden. Nach Verjagung des Alkohols konnte aus der Mutterlauge eine weitere Krystallisation erhalten werden. Die Gesamtausbeute betrug jedoch noch nicht 1 g. Beim Umkrystallisieren aus Alkohol, in welchem die Nadeln ziemlich schwer löslich sind, resultieren gelbrote Nadeln, die bei 309° unter teilweiser Zersetzung schmelzen.

Aus dem Umstand, dass sich das Filtrat beim Stehen rasch dunkel färbte, konnte ich schliessen, dass sich Amin gebildet hatte. Die Lösung wurde nun fast neutralisiert und dann eingedampft. Es bildete sich eine schwarze Schmiere, die in allen Lösungsmitteln, ausser Petroläther, ausserordentlich leicht löslich ist. Zur Reinigung wurde dieselbe auf einem Thonteller abgepresst. Durch zweimaliges Umkrystallisieren aus Petroläther konnten glänzende Blättchen erhalten werden, die bei 76° schmelzen. Sie sind in Wasser schwer löslich, sehr leicht löslich in Alkohol, Aether und Aceton. Mit verdünnter Salzsäure gehen sie mit violetter Farbe in Lösung.

Es war anzunehmen, dass sich durch Verseifung der Acetylgruppe und darauffolgende Reduktion ein o-Diamin gebildet habe. Der Schmelzpunkt des 1-Aethoxy-3-, 4-Diaminobenzols[1]) liegt bei 71—72°. Da die Schmelzpunkte nicht genau übereinstimmten, wurden zwei Verbrennungen ausgeführt, die folgendes Resultat hatten:



I.	0,1815 Subst.	0,4258 CO_2	0,1388 H_2O
	Ber.: 63,2% C	7,9% H	
	Gef.: 63,9% C	8,4% H.	
II.	0,1265 Subst.	0,2953 CO_2	0,0874 H_2O
	Ber.: 63,2% C	7,9% H	
	Gef.: 63,6% C	7,7% H.	

[1]) Beilstein, 3. Aufl. II. 723.

Zur Identifizierung wurde das Acetylprodukt der erhaltenen bei 176° schmelzenden Blättchen dargestellt. Nach einmaligem Umkrystallisieren aus Wasser wurden farblose Krystalle erhalten, die bei 188° schmolzen. Hinsberg und Autenrieth[1]) fanden den Schmelzpunkt 189°. Aus den Reduktionsprodukten ersehen wir also, dass das o-Nitrophenacetin zum grössten Teil verseift worden ist zu dem Aethyläther des 1-Oxy-3-Nitro-4-Amidobenzols. Dieses ist durch Reduktion in das 1-Aethoxy-3-, 4-Diaminobenzol verwandelt worden. Ein kleiner Teil des o-Nitrophenacetins ist normaler Weise zum o-Azophenacetin reduziert worden.

Bei dem nächsten Versuch wurde die Kathodenflüssigkeit schwach alkalisch gehalten durch Hinzutropfenlassen von Essigsäure während der Elektrolyse; es wurde gerade so verfahren wie bei der Reduktion von p-Nitroacetanilid durch Sonneborn[2]). Eine Verseifung der Acetylgruppe und damit die Bildung eines Diamins sollte zurückgedrängt werden.

Die Zusammensetzung der Kathodenflüssigkeit war dieselbe wie bei der vorigen Elektrolyse. Der Reduktionsverlauf war nicht wesentlich verschieden von dem der vorigen Elektrolyse. Wasserstoffentwicklung trat diesmal etwas früher ein. Es wurden statt der theoretisch erforderlichen Elektrizitätsmenge 286 AMin. 346 AMin. zugeführt.

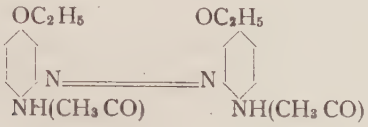
Beim Erkalten schieden sich aus der ebenfalls rasch dunkel werdenden Flüssigkeit diesmal 1,8 g eines gelben Körpers aus. Derselbe wurde abgesaugt und mit verdünnter Salzsäure so lange ausgewaschen, bis sich das Filtrat nicht mehr violett färbte. Er ist in kaltem Alkohol und Eisessig schwer löslich, leichter dagegen in den heissen Lösungsmitteln. Aus Eisessig mehrmals umkrystallisiert,

---

[1]) Beilstein, 3. Aufl. II. 723.
[2]) Z. Elch. 6. 509.

wurden wieder goldgelbe sammetartige Nadeln erhalten. Ergebnis ihrer Analyse:

Berechnet für o-Azophenacetin:



62,5 % C; 6,25 % H.

0,1440 Subst. 0,3325 CO_2 0,1048 H_2O
Ber.: 62,5 % C 6,25 % H
Gef.: 62,97 % C 8,09 % H.
0,1466 Subst. 0,3385 CO_2 0,0900 H_2O
Ber.: 62,57 % C 6,25 % H
Gef.: 62,97 % C 6,8 % H.

Aus dem schwach alkalischen Filtrat wurde nun der Alkohol abdestilliert. Die übergehende Flüssigkeit ist schwach gelb gefärbt; auf Zusatz von Salzsäure verschwindet die Farbe. Beim Erkalten des alkalischen Rückstandes scheiden sich $^1/_2$ g dunkelrote Nadeln aus, die mit verdünnter Salzsäure mit tiefvioletter Farbe in Lösung gehen; auf Zusatz von Wasser fällt der Körper wieder aus; das salzsaure Salz wird hydrolytisch gespalten. Zur Reinigung wurden die Nadeln in möglichst wenig verdünnter Salzsäure gelöst, filtriert und wieder gefällt mit Wasser. Die Nadeln sind in Wasser schwer löslich, leicht löslich in Alkohol und Aceton. Aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, wurden lange, rote Nadeln erhalten, die bei 111—112° schmelzen. Da dieser Körper identisch zu sein schien mit dem von Autenrieth und Hinsberg[1]) durch Verseifung des o-Nitrophenacetins mit alkoholischem Kali erhaltenen, bei 113° schmelzenden Aethyläther des 3-Nitro-4-Amido-1-Oxybenzol, so wurde ein Teil acetyliert

[1]) Beilstein, 3. II. 732.

und auf diese Weise lange goldgelbe Nadeln erhalten, die nach einmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 102° schmolzen und mit denen des o-Nitrophenacetins identisch sind.

Das tiefdunkelgefärbte Filtrat der alkalischen Reduktionsflüssigkeit wurde ausgeäthert; dabei entsteht ziemlich viel Harz. Beim Abdestillieren des Aethers hinterblieb eine schwarze, in verdünnter Salzsäure lösliche Schmiere und beim Acetylieren des Rückstandes entstand ein grauweisser Niederschlag, der nach zweimaligem Umkrystallisieren den Schmelzpunkt 188° zeigte, also mit dem Diacetylprodukt des 1-Aethoxy-3-, 4-Diaminobenzols [1]) übereinstimmte.

Wie aus den Angaben zu sehen ist, hat sich nur 1,8 g o-Azophenacetin gebildet, was einer Materialausbeute von 21,2 % der Theorie entspricht. Der grösste Teil des o-Nitrophenacetins ist, trotzdem die Reduktionsflüssigkeit fast neutral gehalten wurde, verseift worden zu $C_6H_3(\underset{(1)}{OC_2H_5})\underset{(4)}{NH_2}\underset{(3)}{NO_2}$ und dieses bis auf eine geringe Menge (0,5 g) weiter reduziert worden zu Aethoxy-o-Phenylendiamin $C_6H_3(\underset{(1)}{OC_2H_5})\underset{(3)}{NH_2}\underset{(4)}{NH_2}$. Als bei einer andern Elektrolyse unter denselben Bedingungen noch etwas mehr Strom zugeführt wurde, konnte kein Aethoxy-o-Nitramin konstatiert werden, es war vollständig zum Aethoxy-o-Phenylendiamin reduziert worden.

Da die Ausbeute an Azophenacetin ziemlich schlecht ist, so wurde beim nächsten Versuche die Reduktion in möglichst neutraler Lösung ausgeführt, dadurch, dass ich Essigester zusetzte. Es ist anzunehmen, dass die im Kathodenraum entladenen Natrium-Jonen bei Gegenwart von Wasser den Essigester verseifen und dadurch unschädlich gemacht werden.

---

[1]) Beilstein, 3. Aufl. II. 723.

Um nun zu sehen, wie die Reduktion unter Zusatz von Essigester verläuft, so wurde zuerst einmal p-Nitroacetanilid reduziert. Sonneborn[1]) hatte die Ausbeute an Diacetyl.p-Diamidoazoxybenzol nicht über 40% steigern können, trotzdem er die Reduktionsflüssigkeit ungefähr neutral hielt durch Zutropfenlassen von Essigsäure. Als Hauptprodukt erhielt er Acetyl-p-Phenylendiamin; ausserdem konnte noch p-Phenylendiamin nachgewiesen werden, das durch Verseifung entstanden ist.

Die Versuchsbedingungen für eine Elektrolyse von p-Nitroacetanilid unter Zusatz von Essigester waren folgende:

Kathodenflüssigkeit: 10 g p-Nitroacetanilid.
3 g Natriumacetat.
225 ccm Alkohol 90%.

Ueberschuss von Essigester wurde nach und nach zugegeben.

Anodenflüssigkeit: Kalt gesättigte Sodalösung.
Kathode: Nickeldrahtnetz.
Anode: Bleistreifen.

Das Elektrolysiergefäss stand auf einem heissen Wasserbad.

Zur Reduktion zum Azokörper sind 5,94 Ast. nötig.

Z	V	A	AMin	
3^{00}	6	3		
3^{10}	6	3		
5^{10}	6	3	390	= 6,5 ASt.

Stromdichte 1,5 Amp. pro qdm.

Gegen Ende der Reduktion trat geringe Wasserstoffentwicklung ein.

[1]) Z. Elch. 6. 509.

Beim Erkalten der Reduktionsflüssigkeit schieden sich hellgelbe krystallinische Flocken aus, die abgesaugt wurden. Nach Verjagung des Alkohols konnte noch eine weitere Krystallisation erhalten werden. Im Ganzen resultierten 3,1 g Diacetyl-p-Diaminoazoxybenzol; Schmelzpunkt 275°, was einer Ausbeute von 37,8% der Theorie entspricht.

Das Ausäthern der Mutterlauge ergab als Hauptbestandteil Acetyl-p-Phenylendiamin; Schmelzpunkt 160°. Trotzdem also die Kathodenflüssigkeit neutral gehalten wurde, konnte die Ausbeute an Diacetyl-p-Diaminoazoxybenzol nicht über ca. 38% der Theorie gesteigert werden.

Es wurde nun o-Nitrophenacetin ebenfalls in möglichst neutraler Lösung unter Zusatz von Essigester reduziert.

Kathodenflüssigkeit: 10 g o-Nitrophenacetin.
3 g Natriumacetat.
120 ccm Alkohol 96%.
5 ccm Wasser.
Ueberschuss von Essigester.
Anodenflüssigkeit: Kalt gesättigte Sodalösung.
Kathode: Nickeldrahtnetz.
Anode: Bleistreifen.

Das Elektrolysiergefäss stand während der Elektrolyse auf einem heissen Wasserbad.

Z	V	A	AMin	
8^{15}	8	3		
8^{50}	8	3		
10^{01}	8	3	318	= 5,3 ASt.

Berechnet 4,7. Stromdichte 1,5 Amp. pro qdm.

Die Flüssigkeit, am Anfang hellrot, wird nach einiger Zeit dunkelrot und bleibt so bis zum Schluss der Elektrolyse. 8^{50} scheidet sich ein Körper aus, der trotz heftigen Rührens mit dem Drahtnetz und trotzdem die Flüssigkeit im Sieden begriffen war, nicht wieder vollständig in Lösung gebracht werden konnte. Gegen Ende der Reduktion

erfuhr der Niederschlag geringe Vermehrung. Wasserstoffentwicklung trat am Schlusse sehr gering ein.

Die Reduktionsflüssigkeit wurde genau so aufgearbeitet wie die früher beschriebenen. Die Ausbeute an o-Azophenacetin betrug 1,8 g = 21,7% der Theorie. Als Hauptprodukt ist wieder der Aethyläther des 1-Oxy-3, 4-Diaminobenzol entstanden.

Da die Ausbeute an o-Azophenacetin nicht über ca. 21% gesteigert werden konnte, also eine schlechte zu nennen ist, so reduzierte ich o-Nitrophenacetin unter Kühlung bei einer Temperatur von ca. 25° und unter Zusatz von Essigester, da anzunehmen ist, dass bei niederer Temperatur die Verseifung eine geringere ist. Ich suchte das o-Azoxyphenacetin darzustellen durch Zuführung der für die Bildung des Azoxykörpers nötigen Strommenge. Es wurden 10 g Substanz und 350 ccm Alkohol angewandt, d. h. soviel, dass gerade der Nitrokörper in Lösung war.

Kathodenflüssigkeit: 10 g o-Nitrophenacetin.
350 ccm. Alkohol.
5 ccm Wasser.
3 g Natriumacetat.
Ueberschuss an Essigester.

Anodenflüssigkeit: Kaltgesättigte Sodalösung.

Z	V	A	AMin	
4^{35}	18	3	8	
4^{37}	„	5	27,5	Flüssigkeit rotbraun.
4^{42}	„	6	33	
4^{48}	„	5	33,2	
4^{55}	„	4,5	67,5	
5^{10}	„	4,5	26,5	Flüssigkeit orangegelb.
5^{15}	„	6	30	
4^{20}	„	6	225,7	AMin. — Berechnet 210 AMin.

4^{45} scheidet sich ein gelbroter Körper aus, der sich mit fortschreitender Reduktion vermehrt. Es wurden erhalten 1,3 g o-Azophenacetin, das nach einmaligem Umkrystallisieren aus Eisessig den Schmelzpunkt 309° zeigte. Als Hauptprodukt entsteht wieder bei der Reduktion 1 Aethoxy = 3,4 Diaminobenzol; daneben ca. $^3/_4$ g des Aethyläthers des 3-Nitro, 4-Amido, 1-Oxybenzols.

Rückblick.

Die Resultate der Untersuchungen über die elektrochemische Reduktion der verschiedenen Nitrophenoläther in saurer Lösung lassen sich in folgendem zusammenfassen.

Reduzieren wir o-und p-Nitroanisol in schwefelsaurer Lösung mit Bleielektroden, so erhalten wir o- und p-Anisidin mit befriedigender Ausbeute. Gleichzeitig entsteht aber durch Verseifung der Methoxylgruppe o- bezw. p-Aminophenol, und zwar tritt die Verseifung bei p-Nitroanisol in höherem Grade auf, als bei o-Nitroanisol.

o- und p-Nitrophenetol lassen sich unter denselben Bedingungen mit Ausbeuten von 70—75% in die entsprechenden Amine überführen.

o-Nitrophenacetin liefert mit einer Ausbeute von 60—65% das o-Aminophenacetin; dieses scheint jedoch teilweise verseift zu werden zu dem Aethyläther des 1-Oxy-3, 4-Diaminobenzols, denn nur so lässt sich erklären, dass bei der quantitativen Bestimmung des schwefelsauren Salzes ein zu hoher Schwefelsäuregehalt gefunden wurde.

Nach der von Böhringer & Söhne D. R. P. No. 116942 angegebenen Methode zur Reduktion von Nitrokörpern in saurer Lösung war die Ausbeute durchweg besser. In salzsaurer Lösung scheint auch eine teilweise Verseifung des o-Amidophenacetins stattzufinden, denn bei der quantitativen Untersuchung des salzsauren und des

Platindoppelsalzes von o-Aminophenacetin wurde ein zu hoher Salzsäure- bezw. Platingehalt gefunden.

Was die Reduktion des o-Nitrophenacetins in alkalischer Lösung anlangt, so konnte Azophenacetin nur in schlechter Ausbeute erhalten werden. Der grösste Teil des o-Nitrophenacetins war verseift worden zu dem Aethyläther des 1-Oxy-3-Nitro-4-Amidobenzols und dieses dann weiter reduziert worden zum Diamin. Wirken wir der Verseifung entgegen dadurch, dass wir in möglichst neutraler Lösung reduzieren, so können wir o-Azophenacetin mit einer Ausbeute von 21 % der Theorie erhalten. Als Hauptprodukt entsteht wieder der Aethyläther des 1-Oxy-3-, 4-Diaminobenzols. o-Azoxyphenacetin darzustellen gelang nicht.

Vergleichen wir zum Schluss einmal die beiden Reduktionsverfahren in saurer Lösung, die Methode von Elbs und Silbermann mit dem Böhringerschen Verfahren, so ist folgendes festzustellen: Wir müssen das letztere als das bessere bezeichnen, da die Ausbeuten nach dem Böhringerschen Verfahren bedeutend besser waren, als nach der von Elbs und Silbermann angegebenen Methode. Ferner besteht ein grosser Vorteil darin, dass der zu reduzierende Körper nicht gelöst, sondern nur in fein verteiltem Zustand vorhanden zu sein braucht.

Die vorstehende Arbeit wurde auf Veranlassung und unter Leitung des Herrn Professor Dr. K. Elbs im physikalisch-chemischen Laboratorium der Universität Giessen ausgeführt.

Ich gestatte mir, auch an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer für das Interesse, das er dieser Arbeit entgegenbrachte, und für die liebenswürdige Unterstützung, die er mir zu teil werden liess, meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Lebenslauf.

Ich, Hermann Schudt, bin geboren am 19. März 1879 zu Rockenberg. Meine Schulbildung erhielt ich auf der Realschule zu Butzbach und dem Realgymnasium zu Giessen, das ich Herbst 1897 mit dem Zeugnis der Reife verliess. Vom Wintersemester 1897 bis Sommersemester 1900 war ich an der Ludwigs-Universität zu Giessen immatrikuliert. Nachdem ich ein Semester meine Studien in München fortgesetzt hatte, kehrte ich Herbst 1900 wieder nach Giessen zurück, wo ich mich nach Beendigung der vorbereitenden Studien vorliegender Arbeit widmete.